

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-67214

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月9日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
H 0 1 M 4/62  
4/02  
10/40

識別記号

F I  
H 0 1 M 4/62 Z  
4/02 C  
10/40 B  
Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-240429

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月21日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 大澤 利幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 加幡 利幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 木村 興利

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電極に導電性高分子を用いて、高い集電特性を維持し、ショート時であっても安全性を確保できる電池の提供。

【解決手段】 正極、負極及び電解質含むリチウム二次電池において、正極集電体上に導電請求項高分子以外の結着剤を用いて形成した正極第一層を設け、その正極第一層の上に結着剤に導電性高分子を用いて形成して、正極第二層を積層したことを特徴とするリチウム二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極、及び電解質を含むリチウム二次電池において、正極集電体上に導電性高分子以外の結着剤を用いて形成した正極第一層を設け、その正極第一層の上に結着剤に導電性高分子を用いて形成した正極第二層を積層したことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 正極、負極、及び電解質を含むリチウム二次電池において、負極集電体上に導電性高分子以外の結着剤を用いて形成した負極第一層を設け、その負極第一層の上に結着剤に導電性高分子を用いて形成した負極第二層を積層したことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】 正極集電体がアルミニウムであることを特徴とする請求項1又は請求項2のリチウム二次電池。

【請求項4】 正極の導電性高分子がポリピロール、ポリアニリン又はこれらの誘導体であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 負極の導電性高分子がポリアルキルチオフエン又はポリフエニレンビニレンであることを特徴とする請求項1又は請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項6】 正極第一層の結着剤がフッ素樹脂又は架橋性高分子であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【請求項7】 負極第一層の結着剤がフッ素樹脂又は架橋性高分子であることを特徴とする請求項2記載のリチウム二次電池。

【請求項8】 第一層及び第二層に用いる活物質が相違するものであることを特徴とする請求項1又は2記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、リチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の高エネルギー化に伴いリチウム二次電池が高エネルギー二次電池として注目され、より安全で性能の高い電極の開発が求められている。正又は負極活物質のシート電極への塗布加工は、結着剤を溶解した溶液に炭素などの導電性粒子を活物質と共に混合分散したものを、金属箔あるいは炭素シート等の導電性シート上に塗布、乾燥して、シート電極を作製する方法が一般的である。これらの電極は炭素粒子等の導電性粒子の添加により、電極膜に導電性を付与し、集電性を向上させるものである。しかしながら、電極の抵抗が低くなればショート時に流れる電流も瞬間的には大きくなり、そのための安全性の確保が必要である。最近ではポリエチレン系セパレータを使用することが行われている。この場合にはショートによって発生した熱がセパレータ材料を溶融し、気孔を閉塞させることがあるので、これを防止するために電池内部に流れる大電流をシ

ャットダウンできる機構が導入されている。しかしながら、セパレータにはポリエチレン等の低融点材料が使用されているので、比較的電池保存性が悪いという問題点がある。正極の結着剤に導電性高分子を使用した場合には、充電時にアニオンをドーピングすることにより、結着剤は導電化され、結着剤である導電性高分子が脱ドーピングするまでは、高い導電性を示すために、カーボン、金属などの導電剤を添加しなくても、それ自身が導電性であるために集電することができる。また、電池内部で短絡が起きた場合には結着剤が脱ドーパされ、電極自体は高抵抗となり、場合によっては絶縁化し、電池のより高い安全性が確保される。しかしながら、導電性高分子は一般の絶縁性高分子より遥かに小さな電子親和力とイオン化ポテンシャルを有しているにすぎず、そのため金属集電体界面において接合が形成され、集電体との界面において相互に酸化還元が起こるという問題点が指摘されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】この発明の課題は、電極に導電性高分子を用いて、高い集電特性を維持し、ショート時であっても安全性を確保できる電池を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】発明者らは前記課題について研究し、電極を二層により積層して形成し、集電体に直接接続する電極には導電性高分子を使用せず、直接接続する電極を介して導電性高分子を含む電極を積層することにより、集電体と導電性高分子を含む電極が直接接触しないようにしたことにとすると、従来、直接導電性高分子を含む電極と集電体を接触させた場合の問題点を解決できる事を見だし、本発明を完成するに至った。

【0005】本発明によれば、正極、負極、及び電解質含むリチウム二次電池において、正極集電体上に導電性高分子以外の結着剤を用いて形成した正極第一層を設け、その正極第一層の上に結着剤に導電性高分子を用いて形成して、正極第二層を積層したことを特徴とするリチウム二次電池が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明について、図面を用いて以下に説明する。本発明のリチウム二次電池の全体の構造は、図1に示す通りである。正極集電体1には正極第一層3が直接接触されて設けられており、さらに正極第一層3を介して正極第二層が積層されている。負極集電体に接続して負極5が設けられており、正極第二層と負極の間にはセパレータ6が設けられており、電解質が存在する。本発明の正極集電体及び正極の構造は、図2に示す通りである。電池には、正極集電体1、その上に正極第一層、及び正極第一層の上に正極第二層が設けられている。又、負極を形成するに際し、負極集電体及びその上に負極第一層及び負極第一層の上に負極第二層を設け

る構造とすることもできる。

【0007】正極第一層は、集電体金属に直接接触して設けられている。正極第一層は、炭素、結着剤及び活物質を、Nメチルピロリドンなどの溶剤に溶解させた後に、十分混合したものをを用いて製造される。正極第一層は、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルピリジン、又はポリテトラフルオロエチレンなどからなる結着剤の溶液に、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラファイト等の炭素を活物質と共に混合分散したものを、集電体表面に塗布することにより形成される。結着剤としてフッ素系樹脂又は架橋性高分子を用いることにより、正極集電体と活物質の密着性を向上できるので、これらを用いることが好ましい。正極活物質として用いられる物質としては、 $MnO_2$ 、 $V_2O_5$ 、 $FeO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiV_2O_5$ 、 $LiV_3O_8$ 、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 等の金属カルコゲン化合物、炭素体、ジチオレン化合物等が例示される。これらの中のいずれかの活物質を炭素とすることにより、電池の信頼性を向上させることができる。また、第一層と後述する第二層で用いられる活物質を相違するものを選択することにより、電池の電極信頼性を向上させることができる。炭素、結着剤及び活物質の割合は、重量割合で1~15:1~15:70~98である。なお、これらの割合は、これらの割合の中から選択された数字で利、合計で100となるようにして定められる。これらの割合からなる均一組成の前記溶液を、集電体表面に塗付することにより正極第一層を形成する。正極第一層の厚さは、1~200 $\mu m$ の範囲である。

【0008】正極第二層は、正極第一層に接触して設けられている正極集電体に、直接接触しないようにするため、正極第一層上に積層して設けられる。正極第二層は、炭素、導電性高分子からなる結着剤及び活物質を、Nメチルピロリドンなどの溶剤に溶解させた後に、十分混合したものをを用いて製造される。本発明における正極第二層は、基本的には前述の正極第一層と同じ活物質及び結着剤として導電性高分子を用いることにより構成される。導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリフェニルアセチレン、ポリピロール、ポリ-3, 4-アルキルピロール、ポリチオフェン、ポリ-3-アルキルチオフェン、ポリアニリン、ポリNアルキルアニリン、ポリ-2, 5-アルコキシアニリン、ポリジフェニルベンジジン、ポリカルバゾール、ポリフェニレンビニレン等が例示できるが、ポリフェニルアセチレン、ポリ-3, 4-アルキルピロール、ポリ-3-アルキルチオフェン、ポリアニリン、ポリNアルキルアニリン、ポリ-2, 5-アルコキシアニリン等の可溶性導電性高分子を溶媒に溶かして使用することが好ましい。正極バインダーにはポリアニリン、ポリ-N-アルキルアニリン、ポリ-2, 5-アルコキシアニリン、ポリピロール、ポリ-3, 4-アルキルピロール、又はこれらの誘導体などを

p型ドーピングにより安定にした高分子としたものが用いられる。特に、ポリピロール又はポリアニリンを選択すると正極加工性を向上でき、電極としての安定性を向上できるので好ましい。一方、負極には、3-アルキルチオフェン、ポリフェニレンビニレン、又はこれらの誘導体をn型ドーピングにより安定にした高分子が適している。これは負極の加工性及び電極としての安定性を向上させるものである。活物質に対する導電性物質の混合比率は、重量割合で50~0.1%, 好ましくは10~0.2%の範囲である。これらは、均一の組成とした前記溶液を、正極第一層の表面に塗工することにより形成される。正極第二層の厚みは1~200 $\mu m$ である。

【0009】本発明では、前記のように正極第一層と正極第二層を積層することにより、導電性高分子が集電体と直接接触しないようにしたことにより、高い集電性能を確保し、ショート時の安全性を確保できる。すなわち、正極第一層は低抵抗であり、正極第二層は過放電時には高抵抗となる。正極第一層の活物質層中には集電を目的とした導電性微粒子が添加されており、導電性は10 $\Omega \cdot cm$ 以下である。正極第二層の活物質層は結着剤として導電性高分子を用いるものであり、基本的には活物質層と導電性高分子から構成されているものであり、必要により導電性高分子の添加量により変化させることができるが、過放電時には1k $\Omega \cdot cm$ 以上とすることができる。正極第一層及び正極第二層に用いる活物質に関し、相違する物質を用いると、電池エネルギー(1/5C)の値が高くなり、電池の信頼性が向上する。

【0010】本発明における電解質としては、液体電解質、固体電解質が挙げることができる。これらを構成する電解質塩としては、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_3$ 等のリチウム塩、二種以上の混合塩、これらのリチウム塩とアンモニウム塩との混合塩等が用いられる。液体電解質の溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 $\gamma$ -ブチラクトン、ジオキソラン、トリエチルフォスファイト、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジブトキシエタン、ポリエチレングリコール、スルホラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等の1種又は2種以上の混合溶媒が挙げられる。固体電解質としては、無機系、有機系のものがある。無機系の固体電解質としては、 $AgCl$ 、 $AgBr$ 、 $AgI$ 、 $LiI$ 、 $RbAg_4I_5$ 、 $RbAg_4I_4CN$ 等の金属ハロゲン化合物、ナシコン、リシコン等のイオン伝導性ガラスが挙げられるが、リチウム電池に対する応用に限ってみれば、ポリマー電解質が好ましい。ポリマー電解質のポリマーマトリクスは、高分子の観点から、

(1)可塑型と(2)架橋型に分類され、さらに(1)、(2)のそれぞれのタイプは、可塑剤、例えば電解液に用いられる溶媒を含有するものとし、(1)のタイプのポリマーマトリクスとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル等が用いられるのに対して、(2)のタイプでは主鎖にアクリレート、ウレタン、エポキシ、シロキサン、フォスファゼン等の骨格を有するものが挙げられる。いずれも高分子構造中のイオン解離基としてはエチレンオキサイドを初めとする $-(CH_2CH_2X)_n-$ の構造を、ポリマー主鎖または側鎖に有する。これらのポリマー電解質には、ポリオレフィン、ナイロン、セルロース、その他架橋樹脂の繊維、粒子等をフィラーとして分散させてもよい。また、多孔質ポリエチレン、ポリプロピレン、これらの積層フィルム等をセパレータとして複合させて用いることもできる。添加剤としては、各種の界面活性剤、フラン、チオフェン、クラウンエーテル等を添加してもよい。本発明における導電性高分子との複合電極は、高分子固体電解質を用いた固体電解質電池において優れた性能を発揮する。これは導電性高分子とポリマー電解質のポリマーマトリクスの間で電荷移動がスムーズに行なわれるためと考えられる。

【0011】正極に前記の電極を使用した場合、負極にはリチウム金属、リチウムとアルミニウム、スズ、亜鉛、マグネシウム等の金属との合金、ポリアセチレン、ポリリチオフェン、ポリパラフェニレン、ポリアセン等の導電性高分子、セラミック、天然グラファイトあるいはピッチ、コークス、タール、天然高分子、合成高分子等を焼成することによって得られるハードカーボン、グラファイトが用いられる。これらはインターカレーションとすることあるいはドーピングすることによってリチウムイオンを安定化させることができるが、これらの手段を用いることに限定されるものではない。上述した電池要素を用いることにより捲回型円筒電池、角型電池、フィルム電池、コイン電池等の多様な実用電池を構成できる。

【0012】集電体には、アルミニウム、チタン、銅、ニッケル、ステンレス、及びこれらの金属フィルム、エキスパンドメタルメッシュなどを用いることができる。この中では、軽量及び経済性を考慮して、アルミニウム又はアルミニウムフィルムを用いることが特に好ましい。すなわち正極集電体にアルミニウムを用いた場合には、電池の軽量化に役立つこととなる。

【0013】前記の電池では、正極を二層に積層して形成するものであるが、負極を二層に積層形成することにより、同様な効果を上げることができる。負極を二層に積層して構成する電池の構成は以下の通りである。正極集電体に直接接続して正極を設け、正極の結着剤に導電性高分子を用いると共に、又は、前記したように正極

を二層に積層して形成すると共に、負極集電体に直接接続して、負極第一層及び負極第二層に接続して負極第二層を設け、負極第二層の結着剤に導電性高分子を用い、負極第一層の結着剤は負極第二層の結着剤と相違するものであるようにして、リチウム二次電池を形成する。この場合の結着剤、導電性高分子及び炭素の利用に関しては、前記の正極の場合と同様に行うことができる。負極第一層には、結着剤としてポリフッ化ビニリデン、ポリビニルピリジン、ポリテトラフロロエチレンなど、負極活物質としてセラミック、金属酸化物、天然グラファイト、コークス、タール、ピッチ、天然又は合成高分子を焼成して得られるハードカーボン及びグラファイトなどを用いることができる。負極第二層には、結着剤としては前記の正極第二層で用いたものを用いることができる。この中でも、ポリフェニルアセチレン、ポリ-3、4-アルキルピロール、ポリ3-アルキルチオフェン、ポリアニリン、ポリアルキルアニリン、ポリ-2、5-アルコキシアニリン、ポリフェニレンビニレンなどを用いることが好ましい。ポリアルキルチオフェン及びポリフェニレンビニレンを用いることは、負極加工性が向上し、電極としての安定性が向上するので、特に好ましい。本発明における負極活物質としてはセラミック、金属酸化物、天然グラファイトあるいはピッチ、コークス、タール、天然高分子、合成高分子等を焼成することによって得られるハードカーボン、人造グラファイトが例示できる。これらの中のいずれかの活物質を炭素とすることにより、電池の信頼性を向上させることができる。また、負極第一層と負極第二層で用いられる活物質を相違するものを選択することにより、電池の電極信頼性を向上させることができる。

#### 【0014】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。本発明の実施例の効果を確認するために、電池エネルギー(1/5C)、1C放電エネルギー発現率、2C放電エネルギー発現率、1C放電100サイクル後のエネルギー発現率、過放電後のエネルギー発現率、破裂テストを行った。電池エネルギーは、低電流放電(1/5C)で測定される放電容量である。1C放電エネルギー及び2C放電エネルギー発現率は、1/5Cの放電電流で測定された放電容量に対する1C及び2Cが高電流放電を行ったときに測定される放電容量の比である。破裂テストは、直径3cmの丸棒で電池厚みが1/3になるまで加圧して、強制的に電池内部の正極と負極を接触させて短絡させる結果、破裂した電池の数を示している。この数が少ないほどショート時の安定性は高いことを意味する。

#### 【0015】実施例1

正極第一層を以下の操作により作成した。結着材として、ポリフッ化ビニリデン5重量部、炭素材として人造グラファイト(平均粒子径3 $\mu$ m)3重量部及びアセチレンブラック(平均粒子径2 $\mu$ m)及び活物質としてバ

ナジウム酸化物(平均粒子径 $1\mu\text{m}$ )90重量部を、Nメチルピロリドン50重量部に溶解分散せしめ、正極第一層塗装溶液とし、アルミニウム箔(厚さ $20\mu\text{m}$ )にブレードコーターにより塗布し、厚さ $10\mu\text{m}$ の電極膜を形成した。正極第二層を以下の操作により作成した。結着剤としてポリアニリン5重量部、及び活物質としてバナジウム酸化物(平均粒子径 $1\mu\text{m}$ )95重量部を、Nメチルピロリドン40重量部に溶解分散せしめ、正極第二層塗装溶液とし、ブレードコーターにより、前記第一層の表面に塗布し、厚さ $80\mu\text{m}$ の電極膜を形成した。負極を以下の操作により作成した。炭素材として天然グラファイト、及び結着剤としてポリフッ化ビニリデンを、重量比で9対1の割合で、Nメチルピロリドンに溶解分散せしめ、酒石酸をポリフッ化ビニリデンの5重量%となるように添加し、負極塗装溶液とし、銅箔(厚さ $10\mu\text{m}$ )にブレードコーターにより塗布し、厚さ $90\mu\text{m}$ の電極膜を形成した。電池の組み立てを以下の操作により作成した。負極にリチウムを導入した。次に正極および負極の表面にポリマーゲル層を形成した。ポリマーゲルは、エチレンカーボネートおよびジメトキシエタンが1対1の重量割合で混合し、分子量465のアクロイル変成ポリエチレングリコール13重量%、トリメチロールプロパントリアクリレート 0.5重量%、ベンゾイルプロピルエーテル0.1重量%に2モルの $\text{LiPF}_6$ を溶解させたのち、正及び負の電極に塗布し、紫外光を照射させたものである。これらの用いて図1に示される構造の電池を作成した。この電池について、電池エネルギー(1/5C)、1C放電エネルギー発現率、2C放電エネルギー発現率、1C放電100サイクル後のエネルギー発現率、過放電後のエネルギー発現率、クラッシュテストを行った。その結果を表1に示した。

#### 【0016】実施例2

実施例1の正極第二層を、結着剤として、3、4ジメチルピロール重合体 5重量%、及び活物質としてバナジウム酸化物(平均粒子径 $1\mu\text{m}$ )95重量%をNメチルピロリドン40重量部に溶解分散せしめ、正極第二層塗装溶液としたものを塗布して作成した以外は、実施例1と同じ条件により電池を作成した。実施例1と同じ項目についてテストを行った。その結果を表1に示した。

#### 【0017】実施例3

実施例1の正極第二層を、結着剤として、3、4ジメチルピロール重合体 5重量%、炭素としてアセチレンブラック 3重量%及び活物質としてバナジウム酸化物(平均粒子径 $1\mu\text{m}$ )92重量%を、Nメチルピロリドン50重量部に溶解分散せしめ、正極第二層塗装溶液としたものを塗布して作成した以外は、実施例1と同じ条件により電池を作成した。実施例1と同じ項目についてテストを行った。その結果を表1に示した。

#### 【0018】実施例4

実施例1の正極第二層を、結着剤として3、4ジメチル

ピロール重合体 3重量%、炭素としてアセチレンブラック 2重量%及び活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (平均粒子径 $3\mu\text{m}$ )95重量%をNメチルピロリドン50重量部に溶解分散せしめ、正極第二層塗装溶液としたものを塗布して作成した以外は、実施例1と同じ条件により電池を作成した。実施例1と同じ項目についてテストを行った。その結果を表1に示した。

#### 【0019】実施例5

実施例1において、正極第一層の厚みを $50\mu\text{m}$ 、及び正極第二層の厚みを $50\mu\text{m}$ とした以外はすべて実施例1と同じ条件により電池を作成した。実施例1と同じ項目についてテストを行った。その結果を表1に示した。

#### 【0020】比較例1

実施例1の正極の代わりに、以下の正極を用い、かつ固体電解質の代わりに厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレン製多孔質フィルムに、エチレンカーボネート及びジメトキシエタンが1対1の割合の溶液に $\text{LiPF}_6$ を溶解した電解液を注入したものをを用いた以外は、他の条件は全て実施例1と同じにして、電池を組み立てた。正極の製法は次の通りである。ポリフッ化ビニリデン 5重量部、炭素材として人造グラファイト(平均粒子径 $3\mu\text{m}$ )3重量部及びアセチレンブラック(平均粒子径 $2\mu\text{m}$ )2重量部及び活物質としてバナジウム酸化物(平均粒子径 $1\mu\text{m}$ )90重量部を、Nメチルピロリドン50重量部に溶解分散せしめ、正極塗装溶液とし、アルミニウム箔(厚さ $20\mu\text{m}$ )上にブレードコーターにより、厚さ $100\mu\text{m}$ の電極膜を形成した。実施例1と同じ項目についてテストを行った。その結果を表1に示した。

#### 【0021】実施例6

負極第一層を以下により作成した。結着剤としてポリフッ化ビニリデン8.5重量部、炭素材として人造グラファイト(平均粒子径 $3\mu\text{m}$ )91重量部及びしゅう酸0.5重量部を、Nメチルピロリドン50重量部に溶解分散せしめ、負極第一層塗装溶液とし、銅箔(厚さ $30\mu\text{m}$ )にブレードコーターにより、厚さ $10\mu\text{m}$ の電極膜を形成した。負極第二層を以下により作成した。結着剤としてポリフエニレンビニレン9重量部、及び炭素材として人造グラファイト(平均粒子径 $3\mu\text{m}$ )3重量部及び天然グラファイト(平均粒子径 $2\mu\text{m}$ )88重量部を、ピリジン50重量部に溶解分散せしめ、負極第二層塗装溶液とし、銅箔(厚さ $10\mu\text{m}$ )にブレードコーターにより、前記第一層の表面に厚さ $80\mu\text{m}$ の電極膜を形成した。正極を以下により作成した。結着剤としてポリフッ化ビニリデン、炭素材として合成グラファイト(平均粒子径 $3\mu\text{m}$ )3重量部、アセチレンブラック(平均粒子径 $2\mu\text{m}$ )2重量部、及び活物質としてバナジウム酸化物(平均粒子径 $1\mu\text{m}$ )90重量部を、Nメチルピロリドン50重量部に溶解分散せしめ、正極塗装溶液とし、ブレードコーターにより、アルミニウム箔( $20\mu\text{m}$ )の表面に厚さ $100\mu\text{m}$ の電極膜を形成

した。電池の組み立ては以下のように行った。負極にリチウムを導入した。次に正極および負極の表面にポリマーゲルを形成した。ポリマーゲルはエチレンカーボネートおよびジメトキシエタンが1対1の重量割合で混合し、分子量465のアクリロイル変成ポリエチレングリコール13重量%、トリメチロールプロパントリアクリレート0.5重量%、ベンゾインプロピルエーテル0.1重量%に2モルのLiPF<sub>6</sub>を溶解させたのち、正負の電極に塗布し、UV光を照射させた。これらを用いて電池を作成した。実施例1と同じ項目についてテストを行った。結果を表1に示した。

#### 【0022】比較例2

実施例6の負極の代わりに、以下の負極を用い、かつ固体電解質の代わりに厚さ25 $\mu$ mのポリエチレン製多孔\*

\*質フィルムに、エチレンカーボネート及びジメトキシエタンが1対1の割合の溶液にLiPF<sub>6</sub>を溶解した電解液を注入したものをを用いた以外は、他の条件は全て実施例1と同じにして、電池を組み立てた。負極の製法は次の通りである。ポリふっ化ビニリデン8.5重量部、炭素材として人造グラファイト（平均粒子径3 $\mu$ m）3重量部及び天然グラファイト（平均粒子径2 $\mu$ m）88重量部及びしょう酸0.5重量Nメチルピロリドン50重量部に溶解分散せしめ、負極塗装溶液とし、銅箔（厚さ10 $\mu$ m）にブレードコーターにより、厚さ90 $\mu$ mの電極膜を形成した。実施例1と同じ項目についてテストを行った。結果を表1に示した。

#### 【0023】

#### 【表1】

	電池 エネルギー (1/5C) (mAh)	1C放電 エネルギー 発現率 (%)	2C放電 エネルギー 発現率 (%)	1C放電 100サイ クル後エ ネルギー 発現率 (%)	過放電 後の エネルギー 発現率 (%)	クラッシュ テスト (テストに使用 した30個中破裂 した数) (個)
実施例1	90	88	78	81	98	0
実施例2	90	86	76	78	98	0
実施例3	85	88	78	82	98	0
実施例4	130	85	76	75	98	0
実施例5	80	83	76	75	95	0
比較例1	80	79	62	65	72	25
実施例6	88	88	78	80	95	0
比較例2	90	85	78	80	68	24

【0024】以上の結果より、本発明によるリチウム二次電池は、従来の単層で形成される電極で形成されるリチウム二次電池と比較すると、電池エネルギー（1/5C）、1C放電エネルギー発現率、2C放電エネルギー発現率、1C放電100サイクル後のエネルギー発現率、過放電後のエネルギー発現率の点で良好なものあるいは同等なものであり、ショート時の安全性を示す破裂した数も少なく、良好なものであることがわかる。本発明では、片方及び又は両方の電極表面（2層目）に導電性高分子が用いられているため、各電極表面が接触した部分の導電性高分子は脱ドーブされ、絶縁化するため、接触部には電流が流れないものである。従って、短絡に※50

※より発生するジュール熱での電池の破裂は少なくなるものである。

#### 【0025】

【発明の効果】本発明では、正極集電体上に、導電性高分子以外の結着剤を用いて形成した正極第1層、及びその正極第1層の上に、結着剤に導電性高分子を用いて形成した正極第1層を積層することにより、第一層の結着剤を選択することで、正極第一層と集電体との密着性を向上でき、また、正極第二層の結着剤に導電性高分子を用い、導電性高分子を正極第一層に含まないので、導電性高分子は直接正極に接着しないので、電池の放電電流特性の向上と短絡時のシャットダウン機構を付与するこ

11

とができるものである。同様に負極集電体の上に負極第一層と負極第二層と、同様にして形成することにより、同様な効果が得られるものである。また、正極第二層の導電性高分子にポリピロール又はポリアニリンを選択することにより、正極加工性を向上でき、電極としての安定性を向上することができる。正極第一層の結着剤をフッ素系樹脂又は架橋性高分子を選択することにより、正極集電体と活物質の密着性が向上できた。負極第二層の結着剤の導電性高分子にアルキルチオフェン又はポリフェニレンビニレンを選択することにより、負極の加工性を向上させることができ、かつ電極としての安定性を向上させることができる。正極の終電体にアルミニウムを用いることにより、電池の軽量化を図ることができる。また、負極活物質が炭素とすることにより、電池の信頼性を向上できたり、また、第一層と第二層の活物質を異

12

なる物質を用いた場合には、電極の信頼性が向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウム二次電池の全体の構造を示す。

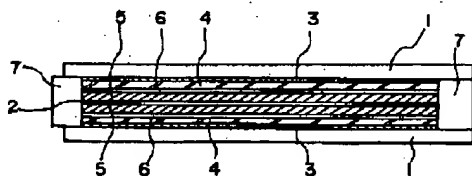
【図2】本発明の正極の構造の断面図を示す。

【図3】破裂テストの態様を示す。

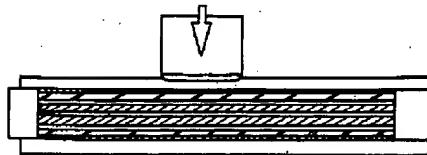
【符号の説明】

- 1 正極集電体
- 2 負極集電体
- 3 正極第一層
- 4 正極第二層
- 5 負極層
- 6 セパレータ
- 7 シーラント

【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 藤井 俊茂  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 加藤 幾雄  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内